

Термодинамика химических процессов

Понятия, используемые в термодинамике:

- **Химическая термодинамическая система**- часть пространства, содержащее одно или несколько веществ, реально или мысленно отделённых от окружающей (внешней) среды.

- **Внутренняя энергия (U)** – представляет энергию движения и местоположения молекул, атомов, ядер и электронов, а также энергию обусловленную силами притяжения и отталкивания между ними.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Для химии, однако, важно не абсолютное значение, а изменение внутренней энергии: $\Delta U = U_2 - U_1$,
где U_2 — внутренняя энергия конечного состояния,
 U_1 — внутренняя энергия начального состояния. Единицей измерения внутренней энергии является джоуль (Дж)

Система может обмениваться с внешней средой энергией в форме теплоты q и работы A

Изменение внутренней энергии (U), теплоты (q) и работы (A) связаны.

I закон термодинамики:

$$q = \Delta U + A$$

При постоянном давлении (это большинство химических процессов) работа совершается по изменению объёма системы – работа расширения $A = p \Delta V$. Из первого закона термодинамики в этом случае следует, что

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad \Delta U = U_2 - U_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Сумму $U + pV$ называют ЭНТАЛЬПИЕЙ системы и обозначают H , отсюда следует:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Теплота, подведённая к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы

Количество выделенной или поглощённой теплоты называют тепловым эффектом.

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении называют **энтальпией** реакции и обозначают ΔH

$\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция

$\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция

Для сравнения энтальпии (тепловых эффектов) различных реакций значения этих величин приводят к одинаковым условиям (давление, температура)

В качестве стандартных условий выбрано:
температура 298°K (25°С) и давление 101,3 кПа или 1 атм.

Величины ΔU и ΔH в этих условиях называют **стандартными** и обозначают: ΔU°_{298} и ΔH°_{298}



Энтальпия образования простых веществ принимается равным нулю, если их агрегатные состояния и модификации при стандартных условиях устойчивы

Например: $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ графита(тв)}} = 0,0 \text{ кДж/моль}$

$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ алмаза(тв)}} = 1,9 \text{ кДж/моль}$

т.е. графит является более устойчивой модификацией углерода, чем алмаз.

Энтальпия образования сложного вещества принимается равной энтальпии реакции образования этого соединения из простых веществ отнесенная к одному молю. Единицей измерения энтальпии образования веществ является Дж/моль

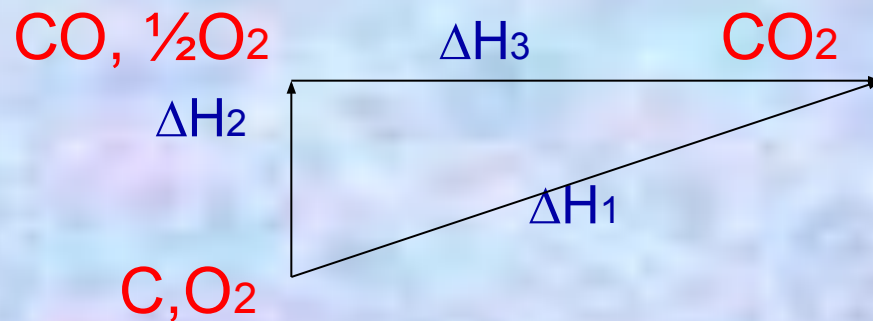
Например: $2\text{N}_{2(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$, $\Delta H^{\circ} = + 22 \text{ кДж}$,
следует, что образование оксида азота (V) равна

$22 \text{ /кДж/} : 2 \text{ /моль/} = 11 \text{ кДж/моль}$

Энтальпия реакции

Она рассчитывается по следствию закона Гесса:

энтальпия реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам



1. $\text{C}_{\text{граф}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} \quad \Delta H_1$
2. $\text{C}_{\text{граф}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} \quad \Delta H_2$
3. $\text{CO}_{(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} \quad \Delta H_3$

Суммарно: $\text{C}_{\text{граф}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} \quad \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

По следствию закона Гесса энтальпия реакции представляет собой разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств веществ (n)

$$\Delta H_p = \sum(n \Delta H)_{\text{прод}} - \sum(n \Delta H)_{\text{исх}}$$



$$\Delta H = (d \Delta H^\circ_{298D} + c \Delta H^\circ_{298C}) - (a \Delta H^\circ_{298A} + b \Delta H^\circ_{298B})$$

Самопроизвольные реакции сопровождаются экзотермическим эффектом ($\Delta H < 0$)

Энтропия химической реакции

- Энтропия (S) – мерой неупорядоченности системы. Чем меньше упорядоченность системы, тем выше энтропия системы. Энтропия является абсолютной величиной для каждого состояния вещества (системы) /знак Δ перед обозначением S не ставится /. Единицей измерения энтропии является Дж/моль·°К.
- Энтропии веществ как и их энтальпии относят к стандартным условиям и называют стандартной энтропией (S°_{298})
- Энтропия (степень беспорядка) вещества в газообразном состоянии больше, чем в жидком и кристаллическом состоянии.

$$S^{\circ}_{298}-\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}=69,96 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{K};$$

$$S^{\circ}_{298}-\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}=178,7 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{K}$$

При данном агрегатном состоянии энтропия тем значительнее, чем больше атомов содержится в молекуле

$$S^{\circ}_{298\text{O}_{3(\text{г})}} = 298,80 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{K};$$

$$S^{\circ}_{298\text{O}_{2(\text{г})}} = 205,30 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{K};$$

$$S^{\circ}_{298\text{O}_{(\text{г})}} = 160,95 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{K}.$$

- Об изменении энтропии в химической реакции можно судить по изменению объёма системы в ходе реакции



$$\Delta V > 0 \text{ значит } \Delta S > 0$$



$$\Delta V \approx 0 \text{ значит } \Delta S \approx 0$$



$$\Delta V \approx 0 \text{ значит } \Delta S \approx 0$$

Согласно второму закону термодинамики «в замкнутой /изолированной/ системе самопроизвольно идут процессы, приводящие к росту энтропии, либо без изменения энтропии ($S \geq 0$)

Для процессов, протекающих в изобарно-изотермических условиях **движущей силой процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энтальпией /энтальпийный фактор/, либо увеличение энтропии системы.**

Наиболее устойчивое состояние системы соответствует равенству энтальпийного и энтропийного факторов:

$$\Delta H = T \Delta S$$

Термодинамическая функция системы, связывающая энтальпию и энтропию называется **ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА**. Эта функция показывает насколько система в данном состоянии отклонилась от равновесного состояния

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Абсолютное значение энергии Гиббса системы определить невозможно и рассчитывают изменение энергии Гиббса ΔG . Отсюда следует $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ или для стандартных условий:

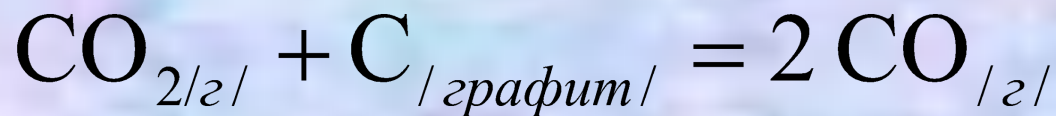
$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$$

Единицей измерения энергии Гиббса является джоуль /Дж/

Энергией Гиббса образования вещества называют энергию Гиббса одного моля этого вещества из простых веществ. Энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю, если их агрегатные состояния и модификации при стандартных условиях устойчивы. Энергия Гиббса реакции может быть рассчитана по закону Гесса:

$$\Delta G_p = \Sigma(n\Delta G)_{\text{прод}} - \Sigma(n\Delta G)_{\text{исх}}$$

Пример: Рассчитать стандартную энергию Гиббса реакции:



Число молей	1	1	2
ΔG°_{298}	-394	0	-137

$$\Delta G^\circ_p = 2 \cdot (-137) - [1 \cdot (-394) + 1 \cdot (0)] = +120 \text{ кДж}$$

Значение энергии Гиббса является критерием самопроизвольности протекания процессов:

при $\Delta G^\circ < 0$ /реально меньше -2/ процесс идёт самопроизвольно,

при $\Delta G^\circ = 0$ /реально от 0 до -2/ состояние равновесия,

при $\Delta G^\circ > 0$ процесс самопроизвольно не идёт.

Чем более отрицательная величина ΔG° , тем больше реакционная способность веществ (химическое сродство)